Beiträge zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit des o-Nitrophenyl-schwefelchlorids

und

über das Verhalten einiger Umwandlungsprodukte desselben bei der Reduktion

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität

zu Marburg

vorgelegt von

Heinrich Kurzschenkel

aus Hanau am Main

Marburg 1927

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig

1927

Als Dissertation angenommen am 5. Januar 1926

Referent: Herr Privatdozent Dr. Fr. Krollpfeiffer
Korreferent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Oktober 1926

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556027_0040

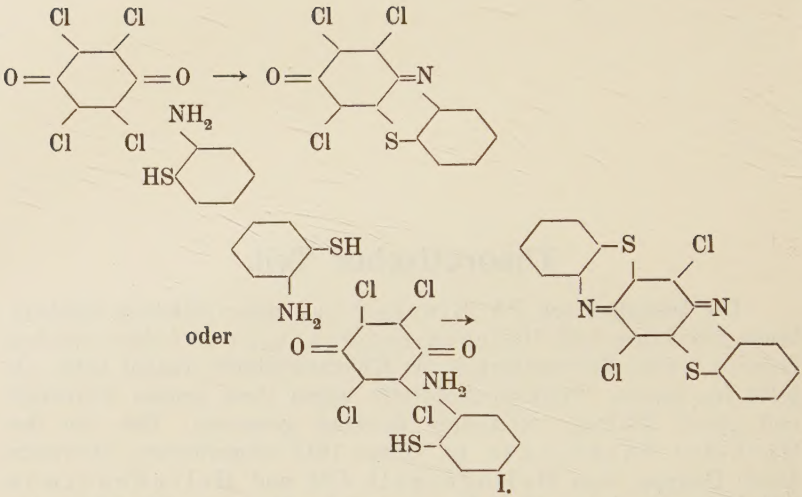
Theoretischer Teil.

Die besonders von Th. Zincke[1]) und seinen Schülern beschriebenen Anilino- und Halogen-anilinochinone haben, nachdem Lesser[2]) ihre Verwendbarkeit als Küpenfarbstoffe erkannt hatte, als gelbe bis braune Wollküpenfarbstoffe wegen ihrer großen Farbkraft und guten Echtheit technisches Interesse gewonnen. Den von den Höchster Farbwerken im Jahre 1912 eingeführten Vertretern dieser Gruppe, dem Helindongelb CG und Helindonbraun CR, folgte im Jahre 1913 das durch Behandlung von Dichlor-dianilinochinon[3]) mit Schwefelnatrium erhaltene Helindonbraun CM, dem wegen seiner leichten Verküpbarkeit selbst bei Temperaturen von 50° in schwach alkalischem Bade heute als Wollküpenfarbstoff größte Bedeutung zukommt. Neuere Patente[4]) schützen der Chemischen Fabrik Cassella die Darstellung von Küpenfarbstoffen durch Schwefeln der Kondensationsprodukte von p-Arylchinonen der Benzol- oder Naphthalinreihe oder ihrer Halogenverbindungen mit o-Amino-aryl-merkaptanen. Diese Farbstoffe sind wertvolle aus Alkalisulfid- oder Hydrosulfitlösungen mit rotbrauner Nüance aufziehende Baumwollfarbstoffe von guter Licht-, Chlor- und Waschechtheit, was insofern besondere Bedeutung besitzt, als ein rotstichiges Braun dieses Echtheitsgrades in der Reihe der Schwefelfarbstoffe gesucht ist.

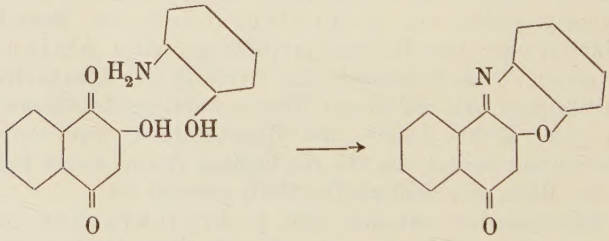
Die Kondensation zwischen den p-Arylchinonen und den o-Amino-aryl-merkaptanen soll z. B. beim Chloranil und o-Aminobenzolmerkaptan nach Ansicht des Erfinders[5]) im Sinne des Schemas I verlaufen, je nachdem ein Mol o-Aminobenzolmerkaptan oder zwei Mol auf ein Mol Chloranil angewandt werden.

---

[1]) B. **12**, 1641 (1879), **14**, 92 (1881), **16**, 1555 (1883), **23**, 1334 (1890); A. **226**, 60 (1884).
[2]) D.R.P. 236 074.
[3]) D.R.P. 263 382.
[4]) D.R.P. 395 692, 399 966, 403 341; E.P. 204 108.
[5]) Persönliche Mitteilung an Herrn Dr. Krollpfeiffer.



Eine ähnliche Kondensation ist ja in der Bildung des Phenonaphtho-oxazins aus o-Aminophenol und Oxy-α-naphthochinon von Kehrmann und Messinger[6]) beschrieben worden (II).

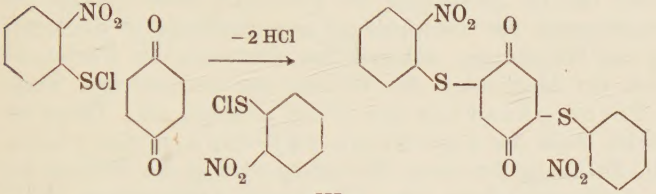


II.

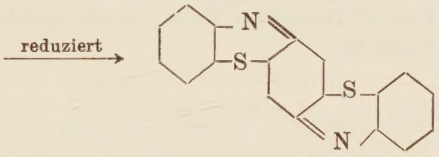
Es sollte nun versucht werden, ob man nicht durch Einwirkung der von Th. Zincke entdeckten außerordentlich reaktionsfähigen Arylschwefelchloride auf p-Arylchinone zu Farbstoffen der gleichen Gruppe kommen kann, denn nach dem D.R.P. 403 341 führt ja auch Schwefeln des der Verbindung III entsprechenden Kondensationsproduktes aus Chloranil und o-Nitrophenylmerkaptan zu den gleichen Farbstoffen. Durch Reduktion sollte dann die

[6]) B. **30**, 2130 (1897).

Verbindung III in IV übergeführt werden. Leider reagierte das o-Nitrophenyl-schwefelchlorid weder in Mischung mit dem p-Benzochinon direkt, noch bei Gegenwart von Verdünnungsmitteln unter Bildung von wohlcharakterisierten Produkten. Die Einwirkung erfolgt erst bei höherer Temperatur, wie aus der Entwicklung von Salzsäure festgestellt werden konnte, unter weitgehender Zersetzung und Bildung verkohlter Produkte.

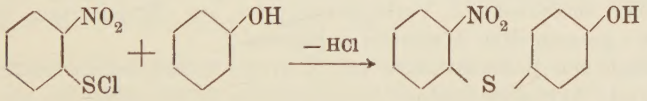


III.



IV.

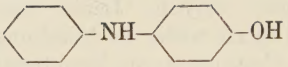
Gab das Fehlschlagen dieser Versuche mir Veranlassung, mich im weiteren Verlauf meiner Arbeit mit der Feststellung der Reaktionsfähigkeit des o-Nitrophenyl-schwefelchlorids gegenüber verschiedenen Verbindungsgruppen zu beschäftigen, so war es weiterhin interessant, das Verhalten des durch die Einwirkung von o-Nitrophenyl-schwefelchlorid auf Phenol entstehenden o-p'-Nitro-oxy-diphenylsulfids (V) bei der Schwefelung zu untersuchen.



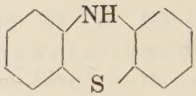
V.

Nach Patenten der Agfa[7]) bilden sich beim Schwefeln von p-Oxydiarylaminen, z. B. p-Oxydiphenylamin (VI), wertvolle rotbraune Schwefelfarbstoffe.

[7]) D.R.P. 261 651, 266 568, 267 089, 247 733.

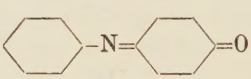


VI.

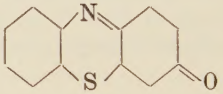


VII.

Versuche, durch Schwefeln des o-p'-Nitro-oxy-diphenylsulfids zu ähnlichen Farbstoffen zu gelangen, hatten keinen Erfolg. Ausschlaggebend für die Entstehung der Farbstoffe dieser Gruppe ist also das Vorhandensein der Gruppierung arylsubstituierter Stickstoff in p-Stellung zur Oxygruppe, während das Auftreten der Farbstoffe nicht allein von der Möglichkeit der Bildung des dreigliedrigen Ringsystems des Thiodiphenylamins (VII) abhängig ist. Diese besteht ja auch im Falle des o-p'-Nitro-oxy-diphenylsulfids. Erst durch die Erfüllung der ersten Bedingung wird ja die Bildung der geschwefelten Leukoverbindung eines Chinonimid-Abkömmlings (VIII oder IX), wie sie beim Schwefeln der Indophenole zur Erzeugung blauer Schwefelfarbstoffe technisch im größten Ausmaße durchgeführt wird, möglich.



VIII.



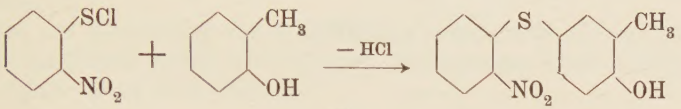
IX.

Im Anschluß an diese Versuche habe ich dann das Verhalten verschiedener Einwirkungsprodukte von o-Nitrophenyl-schwefelchlorid auf Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln untersucht, was für das o-Nitrophenyl-α-naphtholsulfid (XXXVII) zu sehr interessanten Ergebnissen führte. Vorher seien jedoch noch die Versuche zur Feststellung der Reaktionsfähigkeit des o-Nitrophenyl-schwefelchlorids gegenüber verschiedenen Verbindungstypen zur Erweiterung des von Zincke gesammelten Materials angegeben.

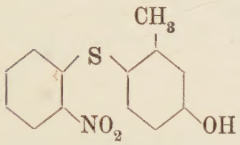
Nach den Beobachtungen von Zincke[8]) und seinen Schülern reagieren die Arylschwefelchloride einerseits wie Säurechloride, anderseits ähnlich den Diazoniumchloriden, indem unter Austritt von Salzsäure beständige Sulfide entstehen. Bei der vorliegenden Arbeit interessierte besonders die Bildung der beständigen Sulfide unter Austritt eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms mit dem Chlor des Schwefel-

[8]) A. **391**, 55 (1912), **400**, 1 (1913), **406**, 103 (1914), **416**, 86 (1919).

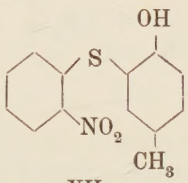
chlorids in Form von Salzsäure. Zincke und Farr[9]) haben die durch Einwirkung von o-Nitrophenyl-schwefelchlorid auf Phenol, Resorzin, α- und β-Naphthol entstehenden Oxysulfide hergestellt. In weiteren Untersuchungen konnte ich feststellen, daß auch mit den drei isomeren Kresolen die entsprechenden Oxysulfide (X, XI, XII) gebildet werden.



X.

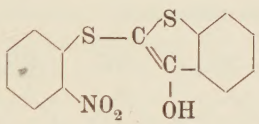


XI.



XII.

Auch mit Oxythionaphthen reagierte das o-Nitrophenyl-schwefelchlorid unter Bildung des o-Nitrophenyl-3-oxy-thionaphthenylsulfids (XIII).



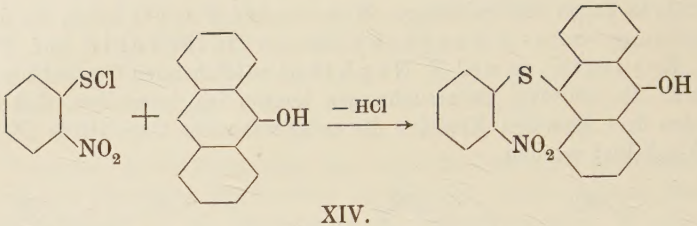
XIII.

Bei der Oxydation dieser Verbindung mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung, oder mit Perhydrol in Eisessig entsteht unter Absprengung des o-Nitrophenyl-Restes Thioindigo.

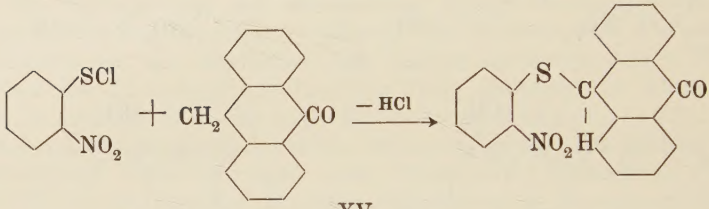
Bei der Einwirkung von o-Nitrophenyl-schwefelchlorid auf Anthron, das entweder in der Enolform als Anthranol (Schema XIV) oder als Keton (Schema XV) reagieren konnte, erhielt man weder ein alkalilösliches noch sonst irgendwie gut charakterisiertes Reaktionsprodukt, obgleich das Entweichen von Salzsäure auf eingetretene Reaktion schließen ließ.

---

[9]) A. **391**, 62 (1912).

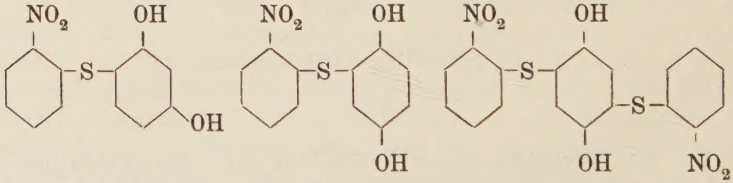


XIV.



XV.

Da Zincke und Farr[10]) das 2-Nitro-2'-4'-dioxy-diphenylsulfid (XVI) aus dem Resorzin glatt erhalten hatten, bestand die Hoffnung, auch vom Hydrochinon aus zum 2-Nitro-2'-5'-dioxy-diphenylsulfid (XVII) oder durch Reaktion von zwei Mol o-Nitrophenyl-schwefelchlorid zum Produkt XVIII zu gelangen, von wo aus dann Oxydation leicht zum Chinonderivat (III) hätte führen müssen.



XVI. XVII. XVIII.

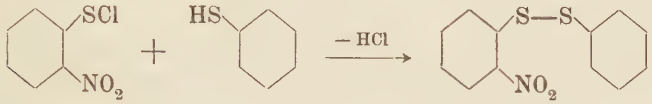
Auch konnten bei der Polysulfid-Schmelze des Produktes XVIII eventuell direkt die eingangs erwähnten Schwefelfarbstoffe entstehen. Bei der Einwirkung von zwei Mol o-Nitrophenyl-schwefelchlorid auf ein Mol Hydrochinon konnte als einziges wohlcharakterisiertes Reaktionsprodukt lediglich o-Dinitro-diphenyldisulfid isoliert werden. Mit einem Mol o-Nitrophenyl-schwefelchlorid entstand eine geringe Menge eines schmutzigbraunen Produktes,

[10]) A. **391**, 87 (1912).

dem zwar etwas Alkalilösliches entzogen werden konnte. Letzteres ließ sich aber nur unter großen Verlusten und sehr schlecht reinigen; aus diesem Grunde wurde von der weiteren Untersuchung abgesehen.

Die Frage, ob die Arylschwefelchloride auch den Phenoläthern gegenüber reaktionsfähig seien, studierte ich am Anisol, das unter keinen Bedingungen mit dem o-Nitrophenyl-schwefelchlorid reagierte.

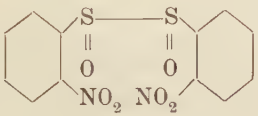
Bei der Einwirkung von o-Nitrophenyl-schwefelchlorid auf Thiophenol entstand unter verschiedenen Bedingungen stets o-Nitrodiphenyl-disulfid (XIX).



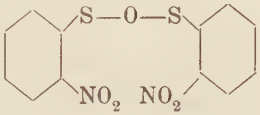
XIX.

Erst später stellte ich fest, daß bereits Lecher[11]) die Einwirkung von Arylschwefelchloriden auf Merkaptane als präparativ brauchbare Methode zur Darstellung gemischter Disulfide beschrieben hat.

Hatten Zincke[12]) und seine Schüler das Verhalten der Arylschwefelchloride den aromatischen Aminen, wie Anilin und Homologen, den Naphthylaminen und dialkyl-substituierten Anilinen gegenüber untersucht, so stand noch die Frage nach der Reaktionsfähigkeit gegenüber tertiären heterocyklischen Basen wie Pyridin, Collidin, Chinolin offen. Bei der Aufarbeitung der Einwirkungsprodukte von o-Nitrophenyl-schwefelchlorid auf die genannten drei Basen konnten in reinem Zustande nur o-o'-Dinitro-diphenyl-disulfid, o-o'-Dinitrophenyl-disulfoxyd (XX) und o-o'-Dinitrophenyl-schwefeloxyd (XXI) isoliert werden.



XX.

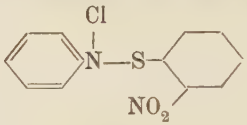


XXI.

Für die Entstehung eines Reaktionsproduktes, das den Rest der Basen selbst noch enthielt, konnten keine Anhaltspunkte gewonnen werden. Diese Basen scheinen in der gleichen Weise auf das o-Nitro-

[11]) B. **53**, 584 (1920), **55**, 1474 (1922).
[12]) a. a. O.

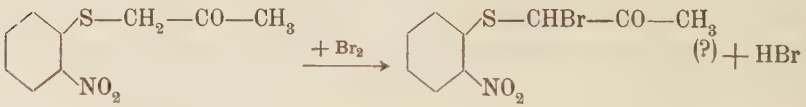
phenyl-schwefelchlorid einzuwirken, wie es Zincke und Farr[13]) für Alkali beschrieben haben. Die Einwirkung dieser Basen auf o-Nitrophenyl-schwefelchlorid scheint hauptsächlich erst bei Gegenwart von Wasser stattzufinden, jedenfalls konnte beim Arbeiten in absolutem Äther die Bildung eines Zwischenproduktes der Formel XXII



XXII.

nicht beobachtet werden. Da das Reaktionsprodukt vor mehrfachem Behandeln mit Lösungsmitteln mit Alkali teilweise unter Blaufärbung in Lösung geht, kann es primär noch o-Nitrophenyl-schwefelhydroxyd bzw. o-o'-Dinitrophenyl-schwefeloxyd (XXI) enthalten. Das letztere erhält man unter gewissen Bedingungen, nämlich nach Versetzen einer ätherischen Lösung von o-Nitrophenyl-schwefelchlorid und Pyridin mit Wasser, leicht in reinem Zustande.

Während Zincke und Johanna Bäumer[14]) die Reaktionsfähigkeit des p-Chlor-o-nitrophenyl-schwefelchlorids gegenüber Ketonen, Diketonen und Ketonsäureestern untersuchten, ist von Zincke und Farr[15]) für das o-Nitrophenyl-schwefelchlorid nur das Einwirkungsprodukt auf Aceton, das o-Nitrophenylacetonylsulfid (XXIII)



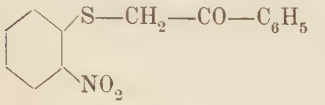
XXIII.

beschrieben worden. Durch Bromierung erhielt ich daraus ein wesentlich weniger beständiges Monobromderivat, das sich zwar aus indifferenten Lösungsmitteln umkristallisieren ließ, sich aber bei Anwendung von Alkohol als Kristallisationsmittel unter Abscheidung von o-o'-Dinitro-diphenyl-disulfid zersetzte. Der Eintritt des Broms erfolgt höchstwahrscheinlich an dem zwischen Schwefel und Karbonylgruppe befindlichen Kohlenstoffatom. Versuche, ein weiteres Atom Brom in das

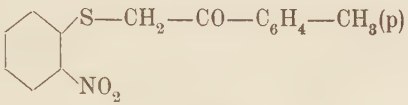
[13]) A. **391**, 58 (1912).
[14]) A. **416**, 89 (1918).
[15]) a. a. O.

o-Nitrophenyl-acetonylsulfid einzuführen, lieferten kein einheitliches Produkt.

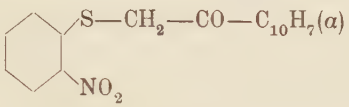
Außer zu den aus den aromatischen Ketonen, Acetophenon, p-Methylacetophenon, α-Acetonaphthon erhaltenen o-Nitrophenyl-sulfid-acetophenon (XXIV), o-Nitrophenyl-sulfid-p-methylacetophenon (XXV), o-Nitrophenyl-sulfid-α-acetonaphthon (XXVI)



XXIV.

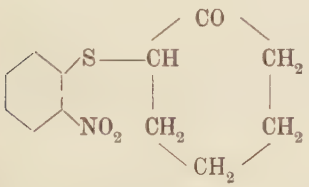


XXV.

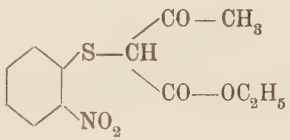


XXVI.

führt die Einwirkung von o-Nitrophenyl-schwefelchlorid auf das hydroaromatische Cyclohexanon zum o-Nitrophenylsulfid-cyclohexanon (XXVII).



XXVII.

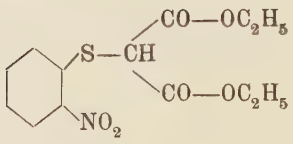


XXVIII.

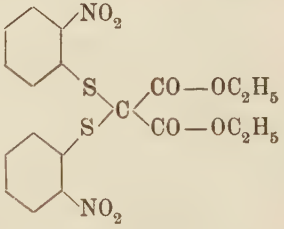
Als Vertreter der Reaktionsprodukte mit β-Ketonsäureestern wurde der o-Nitrophenylsulfid-acetessigester (XXVIII) hergestellt. Ist es auch an und für sich wahrscheinlich, daß bei β-Ketonsäureestern die besonders reaktionsfähigen Wasserstoffatome des zwischen Karbonyl- und Karboxylgruppe befindlichen Kohlenstoffatoms mit dem o-Nitrophenyl-schwefelchlorid reagieren, so lieferten Zincke und Johanna Bäumer den Beweis hierfür im Falle des p-Chlor-o-nitrophenylsulfid-acetessigesters in der Weise, daß sie sowohl bei Einwirkung des o-Nitrophenyl-schwefelchlorids auf Acetessigester direkt, als auch bei Einwirkung auf den Kupferacetessigester das gleiche Reaktionsprodukt erhielten.

Von andern Verbindungstypen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wurde noch das Benzylcyanid und der Malonsäureester in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Mit Benzylcyanid findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion statt, bei höherer Temperatur tritt Reaktion nur unter weitgehender Zersetzung ein. Ebenso liegen die Verhältnisse beim Malonester.

Mit Natrium-malonester reagierte das o-Nitrophenyl-schwefelchlorid unter Bildung einer gut charakterisierten Verbindung, die auch schon Farr[16]) in gleicher Weise erhalten und ohne weitere Untersuchung als o-Nitrophenylsulfid-malonester angesprochen hatte (XXIX).



XXIX.



XXX.

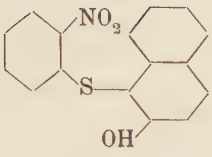
Bei weiterer Untersuchung zeigte sich aber, daß trotz Anwendung äquimolekularer Mengen von Natrium-malonester und o-Nitrophenyl-schwefelchlorid nicht der o-Nitrophenylsulfid-malonester (XXIX), sondern der Di-(o-Nitrophenylsulfid-)malonester (XXX) entstanden war. Bei Verseifungsversuchen dieses Produktes ließ sich aus unerquicklichen Schmieren nur o-o'-Dinitrodiphenyl-disulfid isolieren.

Die Untersuchungen von Zincke und Johanna Bäumer[17]) über die Bildung von Derivaten des Benzo-p-thiazins durch Reduktion des Acetophenon- und Acetessigester-o-nitrophenylsulfids und der Wunsch, bei der Reduktion von o-Nitrophenyl-oxy-arylsulfiden direkt oder auf Umwegen über die o-Amidophenyloxyarylsulfide zu Thiazinderivaten zu gelangen, waren die Veranlassung für Untersuchungen über das Verhalten einiger oben beschriebener Verbindungen gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln.

Mittels Schwefelnatriums lassen sich das o-p'-Nitro-oxydiphenylsulfid (V), das 2-Nitro-3'-methyl-4'-oxy-diphenylsulfid (X), das 2-Nitro-2'-methyl-4'-oxy-diphenylsulfid (XI), das 2-Nitro-3'-

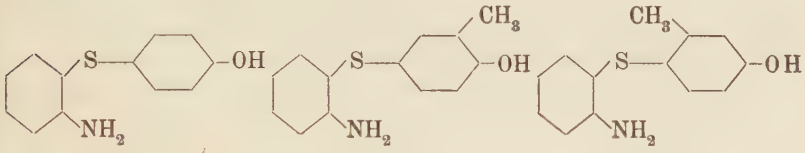
---

[16]) Persönliche Mitteilung an Herrn Dr. Krollpfeiffer.
[17]) A. **416**, 91 (1918).

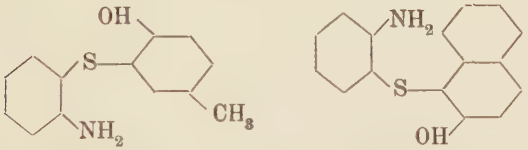


XXXI.

methyl-6′-oxy-diphenylsulfid (XII) und das o-Nitro-phenyl-β-naphtholsulfid (XXXI) in die entsprechenden Aminoverbindungen (XXXII bis XXXVI) überführen.



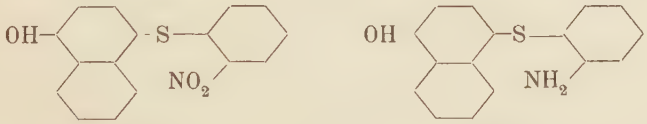
XXXII. XXXIII. XXXIV.



XXXV. XXXVI.

Die Basen sind farblose kristallisierte Verbindungen.

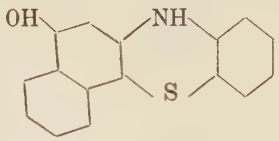
Anomal verlief die Reduktion des o-Nitrophenyl-α-naphtholsulfids (XXXVII) durch Schwefelnatrium. In diesem Falle konnte kein o-Aminophenyl-α-naphtholsulfid (XXXVIII) erhalten werden.



XXXVII. XXXVIII.

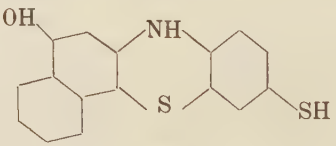
Beim Versetzen einer siedenden, natronalkalischen Lösung des o-Nitrophenyl-α-naphtholsulfids mit einer konzentrierten Schwefelnatriumlösung scheiden sich nach kurzer Zeit violette, bronzeschillernde Kristalle eines Natriumsalzes ab, aus dem Säuren ein rotbraunes Produkt der empirischen Formel $C_{16}H_9ONS_2$ fällen. Reinigen durch Umkristallisieren war nicht möglich; man mußte sich deshalb mit der Untersuchung des aus dem umkristallisierten Natriumsalz ge-

wonnenen Produktes begnügen, ohne wegen des über 300° liegenden Schmelzpunktes einen sicheren Anhaltspunkt für den Grad der Reinheit zu haben. Aus diesem Grunde versuchte man zu tiefer schmelzenden, einfachen Derivaten zu gelangen, was auch durch Methylierung der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat gelang. Für den Methyläther ergab sich die empirische Zusammensetzung $C_{17}H_{11}ONS_2$. Eine Molekulargewichtsbestimmung entschied zugunsten der einfachen Molekulargröße. Welche Formeln diesen Produkten zukommen, läßt sich bis jetzt noch nicht sagen. Auffällig ist jedenfalls der hohe Schwefelgehalt, der nur durch den Eintritt eines zweiten Schwefelatoms in das Molekül zu erklären ist. Während nämlich das o-Nitrophenyl-α-naphtholsulfid (XXXVII) 11,0 % Schwefel, das o-Aminophenyl-α-naphtholsulfid (XXXVIII) 12,0%



XXXIX.

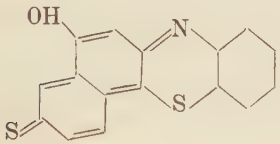
Schwefel, ein unter Ringschluß entstandenes Reduktionsprodukt der Formel $C_{16}H_{11}ONS$ (XXXIX) 12,1% Schwefel enthalten, beträgt der Schwefelgehalt des Reduktionsproduktes des o-Nitrophenyl-α-naphtholsulfids 21,4%. Es hat also neben der Reduktion gleichzeitig unter dem Einfluß des Schwefelnatriums eine Schwefelung stattgefunden. Das geschwefelte Produkt ist aber nicht die geschwefelte Verbindung $C_{16}H_{11}ONS_2$, wie sie etwa durch das Symbol XL



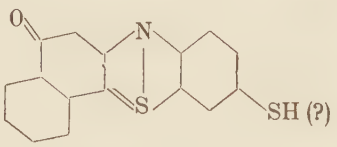
XL.

wiedergegeben wird, denn der Wasserstoffgehalt dieser Verbindung ist um etwa 0,7% höher als der analytisch ermittelte. Auch müßte eine derartige Verbindung bei der Methylierung mindestens zwei Methylgruppen aufnehmen; es tritt aber nur eine Methylgruppe ein. Nach der Analyse des erhaltenen Produktes liegt eine Verbindung $C_{16}H_9ONS_2$ vor, also zwei Wasserstoffatome weniger. Rein formal kämen für diese

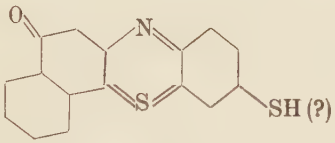
Verbindung die Symbole XLI, XLII und XLIII in Betracht, wobei zu berücksichtigen ist, daß in den Symbolen XLII und XLIII die Stellung



XLI.

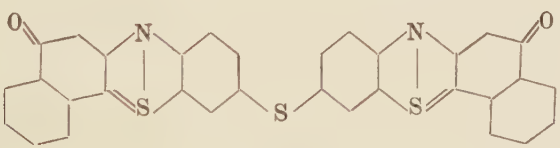


XLII.



XLIII.

der SH-Gruppe unbestimmt bleibt. Es sei aber ausdrücklich bemerkt, daß bis heute keine dieser Formeln experimentell gestützt werden kann. Zwar schien zunächst die Umwandlung des in wenig alkoholischem Alkali löslichen Produktes $C_{16}H_9ONS_2$ durch siedendes Nitrobenzol in ein unter gleichen Bedingungen unlösliches Produkt für die Oxydation einer Merkaptoverbindung zum Disulfid zu sprechen. Die analytische Untersuchung zeigte aber an dem Absinken des Schwefelgehaltes von 21,4 auf 16,7%, daß hier eine Oxydation zum Disulfid nicht stattfinden konnte. Die Analysenzahlen des Oxydationsproduktes kommen der Summenformel $C_{32}H_{16}O_2N_2S_3$, die dem Symbol XLIV entspricht, am nächsten.



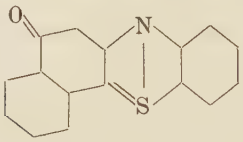
XLIV.

Die Konstitutionsaufklärung dieses durch die Einwirkung von siedendem Nitrobenzol erhaltenen Umwandlungsproduktes kann natürlich erst nach Aufklärung der Konstitution des Ausgangsproduktes erfolgen.

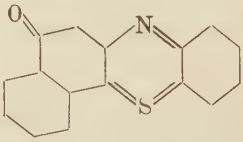
Um bei der Reduktion des o-Nitrophenyl-α-naphthol-sulfids die Möglichkeit einer Schwefelung auszuschalten, wurde es auch unter Benutzung von Zinnchlorür als Reduktionsmittel reduziert.

Hierbei erhielt man ein aus Alkohol in scharlachroten, metallisch glänzenden Nadeln kristallisierendes, alkaliunlösliches Produkt. Beim Behandeln seiner alkalischen Suspension mit Hydrosulfit entsteht eine gelbe Küpe, die Baumwolle in rotbraunen Tönen anfärbt. Die Verbindung ist, wie durch Herstellung eines Vergleichspräparates bewiesen werden konnte, identisch mit dem Produkte XLV, das nach dem D.R.P. 402 642 von der Agfa dargestellt wird. Das Patent erschien während der Ausführung meiner Arbeit.

Die Patentschrift betrifft die Darstellung von Ketoderivaten der Thiazinreihe durch Oxydation von 4-Oxy-2′-aminodiarylsulfiden bzw. durch Behandlung von 4-Oxy-2′-nitrodiarylsulfiden mit alkalischen Reduktionsmitteln. Im Beispiel I dieser Patentschrift wird durch Reduktion einer alkalischen Lösung von 2-Nitrophenyl-4-oxy-1-naphthylsulfid mit Hydrosulfit und nachfolgendem Ausblasen der gebildeten Küpe mit Luft ein Küpenfarbstoff von der Zusammensetzung $C_{16}H_9ONS$ erhalten, dem als wahrscheinliche Konstitutionsformel das Symbol XLV beigelegt wird;



XLV.



XLVI.

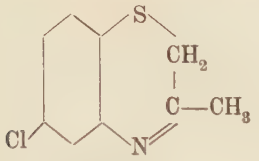
gleichwertig mit dem Symbol XLV ist natürlich die im Thiazinring o-chinoid geschriebene Formel XLVI. Der Angabe der Patentschrift, daß auch die Reduktion des o-Nitrophenyl-α-naphtholsulfids mit Schwefelnatrium zu dem gleichen Produkte führt, kann nicht zugestimmt werden, haben doch gerade meine vorstehenden Ausführungen gezeigt, daß in diesem Falle eine an Schwefel wesentlich reichere Substanz als das Produkt XLV bzw. XLVI entsteht. (Siehe die Formeln XLI, XLII, XLIII.)

Einen weiteren Übergang von Umwandlungsprodukten des o-Nitrophenyl-schwefelchlorids in Thiazin-derivate beobachtete Zincke mit Farr und Johanna Bäumer[18]) bei der Reduktion der o-Nitrophenylketosulfide mit Zinnchlorür. Die durch Einwirkung von p-Chlor-o-nitrophenyl-schwefelchlorid auf Aceton, Acetophenon, Acetessigester dargestellten Ketosulfide gehen nach diesen Arbeiten bei der Reduktion mit Zinnchlorür nicht in die entsprechenden Aminoverbindungen, sondern

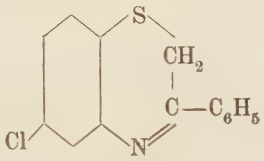
[18]) A. **416**, 91 (1919).

unter gleichzeitigem Ringschluß in die 3-Thiazin-derivate (XLVII, XLVIII, XLVIX) über.

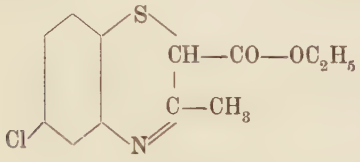
Während nun Zincke und J. Bäumer das Thiazinderivat aus dem Acetonsulfid nicht in reinem Zustande isoliert haben, beobachteten sie bei dem reinen 6-Chlor-3-phenyl-benzo-p-thiazin (XLVIII) eine merkwürdige Unbeständigkeit. Sowohl in trockenem Zu-



XLVII.

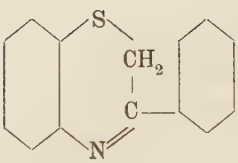


XLVIII.

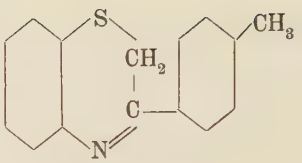


XLIX.

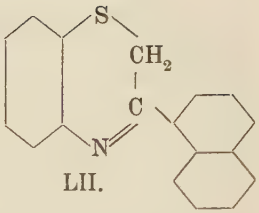
stande als auch in verschiedenen Lösungsmitteln geht diese Substanz außer in harzige Produkte in zwei verschiedene wohlcharakterisierte Verbindungen über. Ob es sich hierbei um Oxydationsvorgänge oder Zersetzungen eigener Art handelt, konnten Zincke und J. Bäumer nicht entscheiden. Deshalb habe ich diese Untersuchungen unter Verwendung der entsprechenden Derivate aus dem o-Nitrophenyl-schwefelchlorid wieder aufgenommen und zunächst versucht, ob durch Änderung des Substituenten in 3-Stellung beständigere wohlcharakterisierte Verbindungen erhalten werden. Daß aus dem o-Nitrophenylacetonylsulfid bei der Reduktion mit Zinnchlorür kein wohlcharakterisiertes Produkt von guten Eigenschaften entsteht, haben schon Zincke und Farr festgestellt. Bei einem Versuch mit dem o-Nitrophenyl-cyclohexanonsulfid (XXVII) wurden erst nach mehrtägigem Stehen Spuren eines schwerlöslichen Zinndoppelsalzes abgeschieden; aus diesem Grunde kam das Produkt für die Aufklärung der merkwürdigen Umwandlungen dieser Thiazinverbindungen nicht in Frage. Am besten sind die Zinndoppelsalze der in 3-Stellung Arylsubstituierten Thiazinderivate zugänglich. Aber lediglich das 3-Phenyl-benzo-p-thiazin (L) konnte in wohlcharakterisiertem Zustande rein erhalten werden, während das 3-(p-Tolyl)- und 3-(α-Naphthyl)-derivat (LI und LII) zähe, nicht zu reinigende Öle waren. Auch Reinigungsversuche des 3-(p-Tolyl)-benzo-p-



L.



LI.



LII.

thiazins (LI) über das Pikrat blieben erfolglos, da hierbei auch schon Umwandlungen einzutreten scheinen. So blieb denn nur für die in Frage stehenden Untersuchungen das 3-Phenyl-benzo-p-thiazin übrig, das aber wegen seines niedrigen Schmelzpunktes und der geringen Neigung zur Kristallisation auch nur mühsam und in kleinen Mengen rein erhalten werden konnte.

Im Gegensatz zu dem von Zincke und Johanna Bäumer beschriebenen 6-Chlor-3-phenyl-benzo-p-thiazin zersetzt sich das 3-Phenyl-benzo-p-thiazin (L) beim Aufbewahren in reinem Zustande nicht. Dagegen fällt aus der Lösung des bei 47° schmelzenden 3-Phenyl-benzo-p-thiazins (L) in Eisessig nach kurzer Zeit ein gelber kristalliner Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren in den Mutterlaugen wiederholt von neuem auftritt. Die Schmelzpunkte der so erhaltenen ersten vier kristallinen Ausscheidungen liegen zwischen 215 und 225°; danach schieden die Mutterlaugen noch Spuren rötlicher, höher schmelzender Produkte aus, die aber der geringen Mengen wegen nicht weiter untersucht werden konnten. Durch mehrfaches Umkristallisieren der vereinigten im Intervalle von 215—225° schmelzenden vier Fraktionen aus Xylol erhielt man ein einheitliches, in gut ausgebildeten gelben Blättchen kristallisierendes Produkt vom F. P. 218—219°. Die Analysen der Verbindung lieferten kein einheitliches Resultat. Eine nach Rast durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung zeigte, daß ein aus zwei Benzo-3-phenyl-p-thiazin-Resten bestehendes bimolekulares Produkt vorliegt. Daß dieses nicht lediglich durch Polymerisation entstanden sein kann, geht daraus hervor, daß nur bei Gegenwart von Zinnchlorür aus ihm nach Auflösen in chlorwasserstoffgesättigtem Eisessig das Benzo-3-phenyl-p-thiazin zurückgebildet wird. Daß anderseits die Gegenwart von Luftsauerstoff nicht erforderlich für die Bildung des bei 219° schmelzenden Produktes ist, beweist seine Ausscheidung aus Eisessiglösungen des Benzo-3-phenyl-p-thiazins, bei denen der Zutritt von Luftsauerstoff durch Überleiten eines Kohlendioxydstromes ausgeschlossen ist. Für die gleichzeitige Bildung eines Reduktionsproduktes aus dem Benzo-3-phenyl-p-thiazin neben dem beschriebenen Oxydationsprodukt konnten keine Anhaltspunkte gewonnen werden.

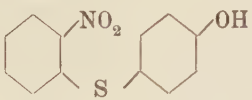
Experimenteller Teil.

p-Benzochinon und o-Nitrophenylschwefelchlorid.

Beim Erhitzen eines innigen Gemisches von 1,9 g o-Nitrophenyl-schwefelchlorid (1 Mol) mit 1,1 g p-Benzochinon (1 Mol) bis zur beginnenden Chlorwasserstoffentwicklung entstanden nur kohlige Massen. Wurden beide Komponenten zunächst in der ausreichenden Menge siedenden Xylols gelöst, so entwich nach kurzem Sieden unter Rückfluß Chlorwasserstoff. Nach einstündigem Sieden hatte sich ebenfalls ein stark verkohltes Produkt, dem keine wohldefinierte Substanz entzogen werden konnte, abgeschieden.

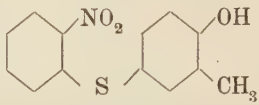
Auch bei Verwendung von zwei Mol o-Nitrophenyl-schwefelchlorid auf ein Mol p-Benzochinon trat bei beginnender Chlorwasserstoffentwicklung gleichzeitig weitgehende Zersetzung ein.

Versuche zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen aus o-Nitro-p'-oxy-diphenylsulfid durch Polysulfidschmelze.



In einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Kolben wurden zunächst 6 g kristallisiertes Schwefelnatrium geschmolzen und hierin 3 g Schwefel gelöst. Beim allmählichen Eintragen von 3 g o-Nitro-p'-oxy-diphenylsulfid in die kräftig gerührte auf 110—120° erhitzte Polysulfidschmelze entwich zwar anfangs Schwefelwasserstoff, aber die nach 8, 16 und 24 Stunden genommenen Schmelzproben ließen bei Ausfärbungsversuchen auf Baumwolle keine Farbstoffbildung erkennen. Auch bei Verwendung der doppelten Menge Polysulfid änderte sich das Ergebnis nicht.

o-Nitro-p'-oxy-m'-methyl-diphenylsulfid.

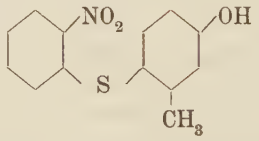


2 g o-Kresol und 4 g o-Nitrophenyl-schwefelchlorid werden nach inniger Mischung in einem mit Chlorkalziumrohr von der Luftfeuchtigkeit abgeschlossenen Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Zusammenschmelzen des Gemisches beginnt bereits lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung, bis zu deren Aufhören weiter erhitzt wird. Die im Kölbchen zurückbleibende dunkel gefärbte Masse wird unter Erwärmen in wenig Eisessig gelöst. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen rotbraunen Kristalle erhält man nach nochmaligem Umkristallisieren aus Eisessig in Form gelber Nädelchen, die nach vorhergehendem Sintern bei 161—162° schmelzen. Ausbeute fast quantitativ.

0,1486 g Sbst.: 0,1344 g $BaSO_4$,

$C_{13}H_{11}O_3NS$. Ber. S 12,27. Gef. S 12,42.

o-Nitro-p'oxy-o'-methyl-diphenylsulfid.

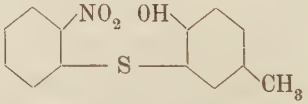


Bei Einwirkung von 8 g o-Nitrophenyl-schwefelchlorid auf 4 g m-Kresol unter den für das o-Kresol oben beschriebenen Bedingungen hinterbleibt ein dunkles, zähes Öl, aus dem sich beim Verreiben mit Benzol grünlichgelbe Kristalle abscheiden. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Benzin unter Zusatz von Tierkohle erhält man unregelmäßige, gelbe Blättchen, die nach vorherigem Erweichen bei 129—130° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol, schwer in Benzin.

0,1538 g Sbst.: 0,1374 g $BaSO_4$,

$C_{13}H_{11}O_3NS$. Ber. S 12,27. Gef. S 12,27.

2-Nitro-2'-oxy-5'-methyl-diphenylsulfid.



Halbstündiges Erhitzen eines Gemisches von 3,8 g o-Nitrophenylschwefelchlorid und 2,2 g p-Kresol auf 110° verwandelt dasselbe unter

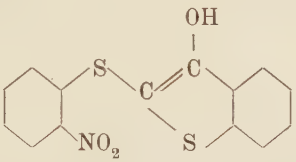
lebhaftem Entweichen von Chlorwasserstoff nach anfänglicher Verflüssigung in eine dunkel gefärbte, feste Masse. Nach Verreiben mit Alkohol hinterbleibt beim Absaugen und nachfolgenden Auswaschen mit Alkohol ein schmutziggelbes Produkt in einer Ausbeute von 3,3 g. Unter Zusatz von Tierkohle kristallisieren aus Eisessig zitronengelbe Blättchen, die nach vorhergehendem Sintern bei 147,5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, verdünntem Alkohol und Eisessig.

0,1462 g Sbst.: 0,1321 g $BaSO_4$,

$C_{15}H_{11}O_3NS$. Ber. S 12,27. Gef. S 12,41.

Will man direkt ein ziemlich reines Produkt darstellen, so kocht man am besten das feste Reaktionsprodukt unter Zusatz von etwas Tierkohle mit wenig Eisessig auf. Aus dem Filtrat kristallisiert dann ein für präparative Zwecke brauchbares Produkt vom F. P. 144°.

o-Nitrophenyl-3-oxy-thionaphthenylsulfid.



6 g β-Oxythionaphthen und 8 g o-Nitrophenyl-schwefelchlorid werden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit in möglichst wenig Benzol gelöst und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Chlorwasserstoffentwicklung wird so viel Benzol zugesetzt, daß etwa ausgeschiedenes Reaktionsprodukt in der Siedehitze wieder in Lösung geht. Die heiß filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten ca 11 g orangefarbene Kristalle vom F. P. 165° ab. Das reine Produkt schmilzt bei 166°. Es ist leicht löslich in Aceton, etwas schwerer in Eisessig, Benzol, Alkohol und Äther. In verdünnter Natronlauge löst sich das o-Nitrophenyl-3-oxy-thionaphthenyl-sulfid mit rotbrauner Farbe.

0,1324 g Sbst.: 0,2022 g $BaSO_4$,

$C_{14}H_9O_3NS_2$. Ber. S 21,14. Gef. S 20,97.

2 g in der zehnfachen Menge Eisessig gelöstes o-Nitro-3-oxythionaphthenylsulfid wurden mit 2 ccm Perhydrol Merck versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat plötzlich heftige Reaktion ein, wobei sich ein stickstofffreies, violettrotes Produkt, das sich als Thioindigo identifizieren ließ, abschied. Auch die Behandlung der alkalischen Lösung des o-Nitro-3-oxy-thionaphthenylsulfids mit Ferrizyankalium führte unter Absprengung des o-Nitrophenyl-schwefelchlorid-Restes zum Thioindigo.

Einwirkung von o-Nitrophenyl-schwefelchlorid auf Anthron.

Eine unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit auf dem Wasserbade erhitzte innige Mischung von 3,8 g o-Nitrophenyl-schwefelchlorid und 3,9 g Anthron nahm vorübergehend unter starker Chlorwasserstoffentwicklung breiartige Konsistenz an und erstarrte dann wieder vollkommen. Beim fraktionierten Ausziehen des Reaktionsproduktes mit Eisessig unter Zusatz von Tierkohle kristallisiert vom vierten Auszug ab Anthrachinon aus. Die ersten drei Auszüge enthalten ein grünlichgelbes, kristallines Produkt, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Eisessig bei 178° zu schmelzen beginnt, aber erst bei ca 231° völlig geschmolzen ist. Bei 235° erfolgt dann plötzliche Zersetzung.

0,1577 g Sbst.: 0,0890 g $BaSO_4$,

$C_{20}H_{13}O_3NS$. Ber. S 9,23. Gef. S 7,75.

Das Produkt enthält also noch Verunreinigungen. In verdünnter Natronlauge ist es unlöslich, auf Zusatz von Hydrosulfit geht bei schwachem Erwärmen ein Teil unter Rotfärbung in Lösung. Aus dem roten Filtrat kann mit Luft Anthrachinon ausgeblasen werden. In alkoholisch-wäßrigem Alkali ist das Produkt mit gelbbrauner Farbe bis auf das Anthrachinon löslich. Die wäßrig-alkoholische Lösung enthält aber neben dem Reaktionsprodukt auch noch Anthranol (Grünfärbung auf Zusatz von Chloroform). Weitere Versuche, das Umsetzungsprodukt von o-Nitrophenyl-schwefelchlorid mit Anthron rein zu isolieren, verliefen erfolglos und wurden aus diesem Grunde abgebrochen.

Einwirkung von o-Nitrophenyl-schwefelchlorid auf Hydrochinon.

Beim Erhitzen einer Mischung von 3,8 g o-Nitrophenyl-schwefelchlorid (2 Mol) und 1,1 g Hydrochinon (1 Mol) unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit auf 110° bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung hinterblieb eine schwarze, schmierige Masse. Nach Verreiben und Auskochen mit Alkohol blieben in geringer Menge dunkelbraun gefärbte Kristalle zurück, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Aceton unter Zusatz von Tierkohle nur noch hellgelb gefärbt waren und bei 194° schmolzen. Eine Mischprobe mit dem bei 195° schmelzenden o-Dinitro-diphenyl-disulfid schmolz ebenfalls bei 194°. Aus den alkoholischen Auszügen des ursprünglichen Reaktionsproduktes fiel auf vorsichtigen Zusatz von Wasser ein rotbraunes Produkt von wenig erfreulichen Eigenschaften aus, das zwar alkalilösliche Anteile enthielt. Von der weiteren Untersuchung wurde aber wegen der geringen Mengen und der unerquicklichen Eigenschaften abgesehen.

Versuche, die beiden Komponenten in absolut ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zur Reaktion zu bringen, verliefen ebenfalls erfolglos.

Bei Anwendung von Toluol als Lösungsmittel entwickelte sich bei einem Ansatz von 3,8 g o-Nitrophenyl-schwefelchlorid und 1,1 g Hydrochinon erst nach längerem Erhitzen unter Rückfluß wenig Chlorwasserstoff. Ein wohlcharakterisiertes Reaktionsprodukt der beiden Komponenten konnte auch hier nicht erhalten werden.

Auch die in gleicher Weise mit äquimolekularen Mengen von Schwefelchlorid und Hydrochinon durchgeführten Versuche lieferten nur geringe Mengen alkalilöslicher, wenig charakteristischer Produkte, die nicht weiter untersucht wurden.

o-Nitrophenyl-schwefelchlorid und Anisol.

Weder in Gegenwart von Lösungsmitteln noch direkt entwickelte sich aus äquimolekularen Mengen o-Nitrophenyl-schwefelchlorid und Anisol bei Temperaturen, die ohne Zersetzung des Schwefelchlorids vertragen werden konnten, Chlorwasserstoff. Nur beim Sieden des Gemisches beider Komponenten trat unter weitgehender Zersetzung (Verkohlung) Chlorwasserstoffentwicklung auf.

o-Nitrophenyl-schwefelchlorid und Thiophenol.

Beim Eintragen von o-Nitrophenyl-schwefelchlorid in Thiophenol setzte bereits bei Zimmertemperatur eine äußerst stürmische Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach Zusatz der äquimolekularen Menge Schwefelchlorid hörte die Chlorwasserstoffentwicklung auf. Der Rückstand wurde nun mit Petroläther angerieben; es hinterblieb das, wie erst nach Ausführung dieser Versuche gefunden wurde, bereits von Lecher[19]) aus den gleichen Komponenten dargestellte o-Nitrodiphenyldisulfid von dem von Lecher angegebenen F.P. 55°. Das gleiche Produkt entstand auch bei der Einwirkung beider Komponenten in benzolischer Lösung.

o-Nitrophenyl-schwefelchlorid und Pyridin.

Da beim Zusammenbringen von Pyridin, Collidin und Chinolin mit o-Nitrophenyl-schwefelchlorid die gleichen Umwandlungsprodukte entstanden, konnte der Rest dieser Basen selbst nicht in diesen Produkten enthalten sein. Es wird deshalb darauf verzichtet, hier alle Versuche mit den drei verschiedenen Basen wiederzugeben. Als typisch seien lediglich die Versuche unter Benutzung von Pyridin angeführt.

Beim Eintragen von 2 g o-Nitrophenyl-schwefelchlorid in 2 ccm Pyridin trat keine Wärmetönung auf. Erst auf Zusatz von Wasser er-

[19]) B. **53**, 584 (1920).

hitzte sich die Mischung sehr stark. Das ausgeschiedene gelbe Produkt wird durch Alkali teilweise vorübergehend blau gefärbt, was auf Anwesenheit von o-o'-Dinitrophenylschwefeloxyd (XXI) bzw. o-o'-Dinitrodiphenyldisulfoxyd (XX) hindeutet. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Eisessig hinterblieben hellgelbe Kristalle, die bei 195° schmolzen und durch den Mischschmelzpunkt mit o-o'-Dinitro-diphenyl-disulfid als solches erkannt wurden.

Die mit 2 ccm Pyridin versetzte Auflösung von 2 g o-Nitrophenylschwefelchlorid in der zehn- bis fünfzehnfachen Menge Äther scheidet beim Durchschütteln mit Wasser in geringer Ausbeute ein festes, gelbes Produkt ab, das beim Umkristallisieren aus Benzol bzw. Benzol-Benzin in gelben Täfelchen erhalten wird. Diese Kristalle zeigen die von Zincke[20]) für das o-o'-Dinitrophenylschwefeloxyd (XXI) als typisch beschriebenen Schmelzpunktserscheinungen, indem sie sich zunächst bei ca. 92° intensiv schwarz färben und nach dem Zusammenschmelzen wieder erstarren, um erst bei ca. 186° wieder zu schmelzen. Nach dieser Methode kann man am bequemsten und schnellsten das o-o'-Dinitrophenylschwefeloxyd darstellen. Die Bildung des o-o'-Dinitrophenyl-schwefeloxyds erklärt sich in der Weise, daß unter dem Einfluß des Wassers ein Teil des o-Nitrophenylschwefelchlorids intermediär in das unbeständige o-Nitrophenylschwefelhydroxyd übergeht.

$$NO_2 — C_6H_4 — SCl + HOH = HCl + NO_2 — C_6H_4 — SOH .$$

Die dabei entstehende Salzsäure wird von dem Pyridin gebunden, während das gebildete o-Nitrophenyl-schwefelhydroxyd mit noch unverändertem o-Nitrophenyl-schwefelchlorid unter Bildung des o-o'-Dinitrodiphenyl-schwefeloxyds reagiert,

$$NO_2 — C_6H_4 — SOH + NO_2 — C_6H_4 — SCl$$
$$= NO_2 — C_6H_4 — S — O — S — C_6H_4 — NO_2 + HCl,$$

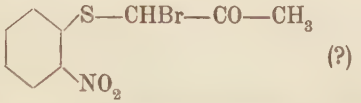
wobei die gebildete Salzsäure gleichfalls wieder durch das Pyridin gebunden wird.

Beim Versetzen von 5 g in 50 ccm Äther gelöstem o-Nitrophenylschwefelchlorid mit 5 ccm über Ätzkali getrocknetem Pyridin schied sich zunächst nur wenig salzsaures Pyridin aus. Nach 24stündigem Stehen hatte sich auch in Wasser unlösliches, gelbliches Produkt ausgeschieden, das durch Filtration von der ätherischen Lösung getrennt wurde. Im Filtrat schieden sich bei weiterem Stehen erneut Mengen wasserunlöslichen Produktes aus. Letzteres wurde mehrmals nach 24 stündigem Stehen entfernt und durch Waschen mit Wasser von dem beigemengten salzsauren Pyridin befreit. Auf diese Weise erhielt man

[20]) A. **391**, 67 (1912).

ca. 4,5 g Rohprodukt, das beim Behandeln mit Alkohol einen schwer löslichen, bei 180—185° schmelzenden Anteil hinterließ, der nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 195—196° schmolz und mit dem o-o'-Dinitro-diphenyl-disulfid identisch war. Der in Alkohol leichter lösliche Rest schmolz nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol bei 137—138° und gab bei der Mischprobe mit einem nach der Vorschrift von Zincke[21]) gewonnenen Vergleichspräparat von o-o'-Di-nitro-phenyldisulfoxyd vom F. P. 143° keine Schmelzpunktserniedrigung. Bei diesem Versuche war also ein Gemisch von o-o'-Dinitro-diphenyl-disulfid und o-o'-Di-nitrophenyl-disulfoxyd entstanden.

Bromierung des o-Nitrophenyl-acetonylsulfids.



(?)

Eine Lösung von 4,2 g o-Nitrophenyl-acetonylsulfid (1 Mol) in der fünffachen Menge trockenen Chloroforms versetzte man unter guter Kühlung und Ausschluß der Luftfeuchtigkeit mit ebenfalls in der fünffachen Menge Chloroform gelöstem 3,2 ccm Brom (1 Mol). Beim langsamen Anwärmen auf Zimmertemperatur entfärbte sich das Reaktionsgemisch unter Bromwasserstoffentwicklung. Das nach dem Absaugen des Chloroforms im Vakuum hinterbleibende braune Öl erstarrte nach eintägigem Stehen über Schwefelsäure und schmolz nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol-Benzin bei 98—99°; es wird in gelben Nädelchen erhalten. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzin.

0,1568 g Sbst.: 5,4 ccm n/10 $AgNO_3$ (nach Beaubigny),
$C_9H_8O_3NSBr$. Ber. Br 27,55. Gef. Br 27,53.

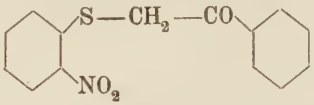
Bei mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol, besonders aber bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung zersetzt sich das o-Nitrophenyl-monobrom-acetonylsulfid unter Abscheidung von o-o'-Dinitro-diphenyl-disulfid.

Bromierungsversuche mit zwei Mol führten zu keinem wohldefinierten Produkte. Die bei der Aufarbeitung aus Methylalkohol erhaltenen geringen Mengen bei ca. 186° schmelzender Substanz waren lediglich o-o'-Dinitro-diphenyl-disulfid.

---

[21]) A. **391**, 72 (1912).

o-Nitrophenyl-sulfid-acetophenon.

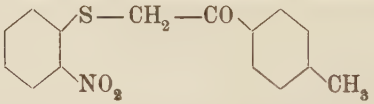


Beim Erhitzen eines Gemisches von 10 g o-Nitrophenyl-schwefelchlorid und ca. 8 ccm Acetophenon auf dem Wasserbade unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit findet lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung statt. Nach wenigen Minuten erstarrt der ganze Ansatz. Hierauf wird mit Alkohol angerieben und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Das alkoholische Filtrat vom Reaktionsprodukt scheidet nach längerem Stehen noch geringe Mengen eines bei 178° schmelzenden Produktes aus, an dessen Mischprobe mit o-o'-Dinitro-diphenyl-disulfid keine Schmelzpunktsdepression beobachtet wird. Die Ausbeute an o-Nitrophenyl-sulfid-acetophenon beträgt etwa 70%. Hellgelbe Prismen vom F. P. 142—143°, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzin, leichter in Benzol und Eisessig.

0,1580 g Sbst.: 0,1375 g $BaSO_4$,

$C_{14}H_{11}O_3NS$. Ber. S 11,73. Gef. S 11,95.

o-Nitrophenyl-sulfid-p-methyl-acetophenon.

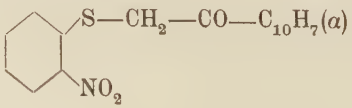


4 g aus Toluol und Acetylchlorid nach Friedel-Crafts gewonnenes p-Methyl-acetophenon werden mit 5 g o-Nitrophenylschwefelchlorid unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das unter lebhaftem Entweichen von Chlorwasserstoff nach kurzer Zeit erstarrende Reaktionsgemisch kristallisiert nach dem Verreiben mit Alkohol aus Eisessig in hellgelben Blättchen, die bei 121° schmelzen. Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und Eisessig, etwas schwerer in Äthyl- und Methylalkohol.

0,1337 g Sbst.: 0,1060 g $BaSO_4$,

$C_{15}H_{13}O_3NS$. Ber. S 11,16. Gef. S 10,89.

o-Nitrophenylsulfid-α-aceto-naphthon.

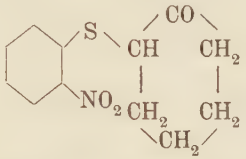


12 g nach der Vorschrift von Caille[22]) gewonnenes α-Acetonaphthon und 9,5 g o-Nitrophenyl-schwefelchlorid werden bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung ca. eine halbe Stunde unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das feste Reaktionsprodukt schmilzt nach dem Verreiben mit Alkohol und nach dem Umkristallisieren aus Eisessig nach vorhergehendem Erweichen bei 137°.

0,1981 g Sbst.: 0,1416 g $BaSO_4$,

$C_{18}H_{13}O_3NS$. Ber. S 9,92. Gef. S 9,82.

o-Nitrophenylsulfid-cyclohexanon.

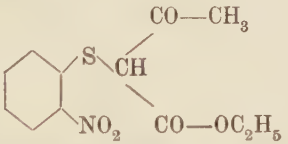


Nach ca. 10 Minuten langem Erhitzen von 3 g o-Nitrophenyl-schwefelchlorid mit 1,6 g trockenem Cyclohexanon auf dem Wasserbade war die Entwicklung von Chlorwasserstoff beendet. Nach Zusatz von wenig Alkohol schied sich beim Erkalten das hellgelbe o-Nitrophenylsulfid-cyclohexanon in einer Ausbeute von 80% aus. Aus Alkohol umkristallisiert entstehen hellgelbe Nädelchen vom F. P. 111—112°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Benzin.

0,1560 g Sbst.: 0,1430 g $BaSO_4$,

$C_{12}H_{13}O_3NS$. Ber. S 12,76. Gef. 12,59.

o-Nitrophenylsulfid-acetessigester.



Nach ca. einstündigem Erhitzen von 5 g o-Nitrophenyl-schwefelchlorid mit 5 ccm Acetessigester unter Luftabschluß auf dem Wasserbade hat die Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen. Der erkaltete ölige Rückstand erstarrt beim Anreiben mit einem Glasstabe. Der mit wenig Alkohol verriebene kristallisierte Rückstand wird nach dem Ab-

[22]) Compt. rend. **153**, 393 (1911).

saugen aus Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe Nädelchen vom F.P. 76 bis 77°. Schon das Rohprodukt schmilzt bei 76°. Ausbeute fast quantitativ.

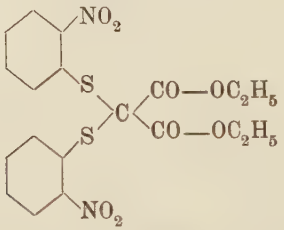
0,1034 g Sbst.: 0,0858 g $BaSO_4$,

$C_{12}H_{13}O_5NS$. Ber. S 11,32. Gef. S 11,41.

o-Nitrophenyl-schwefelchlorid und Benzylcyanid.

Ein Gemisch von 3 g o-Nitrophenyl-schwefelchlorid und 2 g Benzylcyanid reagierten selbst nach längerem Stehen in der Kälte nicht miteinander. Beim Erwärmen bis zur beginnenden Chlorwasserstoffentwicklung trat sofort weitgehende Zersetzung ein. Bei der Aufarbeitung konnte kein wohlcharakterisiertes Umsetzungsprodukt erhalten werden.

Di-(o-Nitrophenylsulfid)-malonester.



Weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in der Wärme war ein Gemisch von o-Nitrophenyl-schwefelchlorid und Malonester unter Chlorwasserstoffentwicklung zur Reaktion zu bringen. Eintritt des o-Nitrophenylsulfid-Restes in den Malonester erfolgte erst beim Arbeiten mit Natriummalonester, wie es auch schon Farr[23]) versucht hatte.

Zu einer Auflösung von 2,3 g Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol gibt man nach dem Abkühlen 16 g ebenfalls in absolutem Alkohol gelösten Malonsäurediäthylester. Der gebildete Natriummalonester wird mit einer absolut ätherischen Lösung von 18 g o-Nitrophenyl-schwefelchlorid versetzt und das Ganze eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach Zersetzen des erkalteten Ansatzes mit verdünnter Schwefelsäure wird mit Äther aufgenommen, wobei sich schon ein Teil des Reaktionsproduktes in gelben Nädelchen ausscheidet. Weitere Mengen gewinnt man durch Einengen der ätherischen Lösung. Sehr leicht löslich in Benzol und Eisessig, leicht löslich in Alkohol. Aus Alkohol umkristallisiert entstehen gelbe Nädelchen, die bei 104—105° schmelzen. Aus

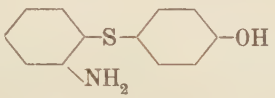
[23]) Private Mitteilung.

der Analyse geht hervor, daß trotz Anwendung des Mononatriummalonesters zwei o-Nitrophenylsulfid-Reste eingetreten sind.

0,1111 g Sbst.: 0,1106 g $BaSO_4$,
0,1358 g Sbst.: 0,1336 g $BaSO_4$,
0,1464 g Sbst.: 8,2 ccm N (24°, 737 mm über Wasser),
0,1542 g Sbst.: 8,4 ccm N (21°, 733 mm über Wasser),
$C_{19}H_{18}O_8N_2S_2$. Ber. S 13,75. Gef. S 13,67, 13,51;
Ber. N 6,01. Gef. N 6,03, 5,93.

Bei Verseifungsversuchen durch Kochen des Di-(o-Nitrophenylsulfid)-malonesters mit alkoholischer Kalilauge wurden nur schmierige, wenig charakteristische Produkte erhalten.

o-Amido-p'-oxy-diphenylsulfid.



6 g in 2/1 normaler Natronlauge gelöstes o-Nitro-p'-oxy-diphenylsulfid werden nach Versetzen einer konzentrierten Lösung von 22 g kristallisiertem Schwefelnatrium in Wasser etwa zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zum Schluß wird auf vorhandenen Überschuß von Schwefelnatrium durch Tüpfeln auf Bleiacetatpapier geprüft. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird von dem ausgeschiedenen Schwefel heiß abfiltriert und der unlösliche Rückstand mit verdünnter Salzsäure nochmals ausgekocht. Aus dem blaugrünen Filtrat scheidet sich beim Erkalten das salzsaure o-Amido-p'-oxy-diphenylsulfid aus. Die Kristalle sind durch Spuren des blaugrünen Oxydationsproduktes gefärbte Nädelchen, die erst nach mehrfachem Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle farblos werden. Ausbeute ca. 3 g. Das reine salzsaure o-Amido-p'-oxy-diphenylsulfid bildet farblose Nädelchen, die bei schnellem Erhitzen unter Zersetzung bei 227—228° schmelzen. Auffällig ist, daß das salzsaure Salz in reinem Zustande selbst in der Wärme beim Durchsaugen von Luft farblos bleibt.

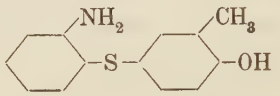
0,1604 g Sbst.: 0,0902 g AgCl,
$C_{12}H_{11}ONS$. HCl. Ber. Cl 13,98. Gef. 13,91.

Zur Darstellung der freien Base werden 1,3 g in Äther suspendiertes salzsaures o-Amido-p'-oxy-diphenylsulfid mit der berechneten Menge 2/1-normaler Sodalösung kräftig durchgeschüttelt und darauf der Ätherauszug über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein rotes Öl, das aber beim Anreiben mit einem Glas-

stabe sofort erstarrt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus eisgekühltem Methylenchlorid erhält man farblose, oberflächlich durch Oxydation leicht rotviolett werdende Nädelchen vom F.P. 123°.

0,1596 g Sbst.: 0,1714 g $BaSO_4$,
0,1857 g Sbst.: 10,3 ccm N (14°, 775 mm über Wasser),
$C_{12}H_{11}ONS$. Ber. S 14,76. Gef. S 14,75,
Ber. N 6,45. Gef. N 6,62.

o-Amido-m'-methyl-p'-oxy-diphenylsulfid.



Die Reduktion des 2-Nitro-3'-methyl-4'-oxy-diphenylsulfids wurde versehentlich mit Zinnchlorür durchgeführt, obgleich genau wie oben Schwefelnatrium als Reduktionsmittel hätte verwandt werden können.

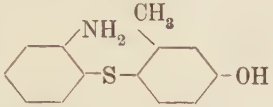
6 g in Eisessig gelöstes 2-Nitro-3'-methyl-4'-oxy-diphenylsulfid werden auf dem Wasserbade so lange mit einer Zinnchlorür-Eisessig-Lösung versetzt, bis eine Probe auf Zusatz von Schwefelwasserstoff das Vorhandensein von überschüssigem Zinnchlorür anzeigt. Die Lösung färbt sich hierbei tief dunkelblauschwarz. Beim Zusetzen von Wasser fällt das schwer lösliche salzsaure o-Amido-m'-methyl-p'-oxy-diphenylsulfid in fast farblosen, zu Sternen vereinigten Nädelchen aus. Nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Nädelchen, die bei schnellem Erhitzen unter Zersetzung bei 237—238° schmelzen.

0,1498 g Sbst.: 0,0788 g AgCl,
$C_{13}H_{13}ONS$. HCl. Ber. Cl 13,25. Gef. Cl 13,01.

Durch Zersetzen des in Äther suspendierten salzsauren 2-Amido-3'-methyl-4'-oxy-diphenylsulfids mit Sodalösung erhält man nach Verdampfen des über Natriumsulfat getrockneten Ätherauszuges die freie Base als ein beim Anreiben erstarrendes Öl. Vorsichtiges Umkristallisieren aus eisgekühltem Methylenchlorid, in dem die Substanz sehr leicht löslich ist, liefert farblose Nädelchen vom F.P. 112—113°.

0,1112 g Sbst.: 0,1106 g $BaSO_4$,
0,0778 g Sbst.: 4,0 ccm N (12°, 776 mm über Wasser);
$C_{13}H_{13}ONS$. Ber. S 13,86. Gef. S 13,66,
Ber. N 6,06. Gef. N 6,19.

o-Amido-o'-methyl-p'-oxy-diphenylsulfid.



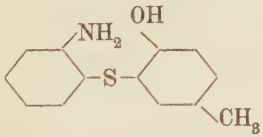
5 g in 2/1 normaler Natronlauge gelöstes o-Nitro-o'-methyl-p'-oxy-diphenylsulfid werden mit einer konzentrierten Lösung von 16 g kristallisiertem Schwefelnatrium zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Ansäuern der aufgehellten Lösung mit verdünnter Salzsäure wird heiß vom ausgeschiedenen Schwefel durch Filtration getrennt. Das beim Erkalten aus dem Filtrat ausgeschiedene salzsaure Salz bildet nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle farblose, zu Sternchen vereinigte Nädelchen, die bei 194° unter Zersetzung schmelzen.

0,1228 g Sbst.: 0,0658 g AgCl,
$C_{13}H_{13}ONS$. HCl. Ber. Cl 13,25. Gef. Cl 13,26.

Die in der oben beschriebenen Weise aus dem salzsauren o-Amido-o'-methyl-p'-oxy-diphenylsulfid erhaltene freie Base kristallisiert aus eisgekühltem Methylenchlorid in farblosen Prismen vom F.P. 101—102°.

0,0772 g Sbst.: 0,0766 g $BaSO_4$,
0,1234 g Sbst.: 6,1 ccm N (13°, 776 mm über Wasser);
$C_{13}H_{13}ONS$. Ber. S 13,86. Gef. S 13,63,
Ber. N 6,06. Gef. N 5,92.

2-Amido-3'-methyl-6'-oxy-diphenylsulfid.



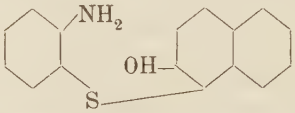
5 g 2-Nitro-3'-methyl-6'-oxy-diphenylsulfid in der mehrfach beschriebenen Weise mit Schwefelnatrium reduziert lieferten beim Aufarbeiten ca. 2 g salzsaures 2-Amido-3'-methyl-6'-oxy-diphenylsulfid. Farblose Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure bei 213—214° schmolzen.

0,1761 g Sbst.: 0,0936 g AgCl,
0,1590 g Sbst.: 0,0866 g AgCl,
$C_{13}H_{13}ONS$. HCl. Ber. Cl 13,25. Gef. Cl 13,15, Cl 13,47.

Das freie 2-Amido-3'-methyl-6'-oxy-diphenylsulfid kristallisiert aus eisgekühltem Methylenchlorid in farblosen Prismen vom F.P. 130°.

0,1550 g Sbst.: 0,1571 g $BaSO_4$,
0,1162 g Sbst.: 6,1 ccm N (13°, 755 mm über Wasser);
$C_{13}H_{13}ONS$. Ber. S 13,86. Gef. S 13,92,
Ber. N 6,06. Gef. N 6,12.

2-Amido-phenyl-2-oxy-naphthyl-1-sulfid.

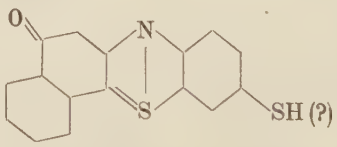


6 g in doppelt normaler Natronlauge gelöstes, nach Zincke und Farr[24]) gewonnenes 2-Nitrophenyl-2-oxynaphthyl-1-sulfid werden 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem gelblichen Brei. Die Mutterlauge hiervon liefert beim Ansäuern mit Salzsäure nach Auskochen des abgeschiedenen Schwefels und Filtrieren beim Erkalten keine nennenswerten Ausscheidungen. Der beim Absaugen des oben erwähnten Breies erhaltene feste Rückstand wird in Natronlauge gelöst und die Lösung nach dem Filtrieren mit Salzsäure gefällt. Der aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisierte Niederschlag bildet rein farblose Prismen vom F.P. 161—162°, die meistens aber schwach rosa gefärbt sind. Die Beilsteinprobe auf Halogen zeigt die Abwesenheit von Salzsäure. In dem Produkt liegt also bereits die freie Base vor.

0,1723 g Sbst.: 0,1536 g $BaSO_4$,
$C_{16}H_{13}ONS$. Ber. S 12,00. Gef. S 12,24.

Reduktionsprodukte des 2-Nitrophenyl-1-oxynaphthyl-sulfids.

a) Schwefelnatrium als Reduktionsmittel.



2 g 2-Nitrophenyl-1-oxy-naphthyl-4-sulfid werden nach Auflösen in doppelt normaler Natronlauge mit einer konzentrierten

[24]) A. **391**, 86 (1912).

Lösung von 10 g kristallisiertem Schwefelnatrium versetzt und das Ganze am Rückflußkühler erhitzt. Nach wenigen Minuten tritt plötzlich heftige Reaktion ein, worauf die dunkle Lösung dann sehr bald violette, bronzeschillernde Blättchen abscheidet, die nach etwa zweistündigem Sieden abfiltriert werden. Es handelt sich hierbei um ein in Alkohol lösliches, in Wasser kaum lösliches Natriumsalz, das durch Umkristallisieren aus Alkohol, eventuell unter Zusatz von etwas Natronlauge, gereinigt werden kann. Aus der blauen alkoholisch-alkalischen Lösung fällt auf Zusatz von Ferricyankalium ein violettbrauner Niederschlag, der in konzentrierter Schwefelsäure mit violettroter Farbe löslich ist. Da das beim Zersetzen mit Säuren aus diesem Natriumsalz erhaltene Produkt in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löslich ist, aus der Lösung in Nitrobenzol aber nicht unverändert wieder herauskommt, wurde für die Reinigung der Analysensubstanz zunächst das Natriumsalz aus Alkohol umkristallisiert und die alkoholische Lösung des Natriumsalzes durch Zusatz von Eisessig zersetzt. Nach dem Absaugen wird das ausgefällte rotbraune Produkt mehrfach mit Wasser zur Entfernung anhaftender anorganischer Bestandteile ausgekocht, zum Schluß mit Alkohol und Äther gewaschen und darauf auf dem Wasserbade getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Befriedigende Ausbeuten werden nur beim Arbeiten in kleinen Ansätzen (4—6 g Ausgangsmaterial) erzielt.

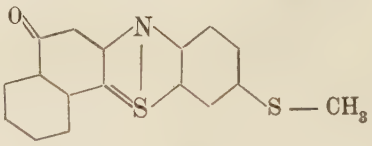
0,1531 g Sbst.: 0,3591 g CO_2, 0,0433 g H_2O,
0,1496 g Sbst.: 0,3585 g CO_2, 0,0425 g H_2O,
0,02130 g Sbst.: 0,050085 g CO_2, 0,005534 g H_2O,
0,1064 g Sbst.: 0,1660 g $BaSO_4$,
0,1096 g Sbst.: 0,1697 g $BaSO_4$,
0,1284 g Sbst.: 5,7 ccm N (15°, 744 mm über Wasser),
0,1072 g Sbst.: 4,7 ccm N (13°, 744 mm über Wasser),
0,2352 g Sbst.: 10,3 ccm N (21°, 737 mm über Wasser).

Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials sprechen die aus den Analysenwerten berechneten Atomzahlen für die empirische Formel $C_{16}H_9ONS_2$.

Ber. C 65,00, H 3,07, N 4,75, S 21,71.
Gef. C 63,99, H 3,17, N 5,05, S 21,43,
C 65,38, H 3,18, N 4,93, S 21,27,
C 64,15, H 2,91, N 4,79.

Sicher ist unter allen Umständen, daß gleichzeitig mit der Reduktion eine Schwefelung stattgefunden hat.

Methylierung des mit Schwefelnatrium aus dem 2-Nitrophenyl-1-oxynaphthyl-4-sulfid erhaltenen Reduktionsproduktes $C_{16}H_9ONS_2$.



Um das Reduktionsprodukt $C_{16}H_9ONS_2$ in ein umkristallisierbares und durch seinen Schmelzpunkt charakterisiertes Derivat überzuführen, behandelte man die alkoholisch-natron-alkalische Lösung mit Dimethylsulfat.

Beim portionsweisen Versetzen von 1 g in alkoholisch-wäßriger Natronlauge gelöstem Reduktionsprodukt $C_{16}H_9ONS_2$ mit Dimethylsulfat entstand unter stürmischer Reaktion schließlich ein dunkelroter, kristalliner Brei. Die hieraus nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhaltenen rotbraunen Nädelchen sind in konzentrierter Schwefelsäure wie das Ausgangsmaterial mit violettroter Farbe löslich; der F.P. liegt bei 201—202°.

0,020445 g Sbst.: 0,049300 g CO_2, 0,006410 g H_2O,
0,006165 g Sbst.: 0,009430 g $BaSO_4$,
0,1896 g Sbst.: 7,75 ccm N (14°, 746 mm über Wasser),
0,1505 g Sbst.: 6,0 ccm N (13°, 752 mm über Wasser).
$C_{17}H_{11}ONS_2$.
Ber. C 65,98, H 3,59, N 4,53, S 20,73.
Gef. C 65,79, H 3,51, N 4,68, S 21,01.
N 4,52.

Den Analysen nach ist also nur eine Methylgruppe eingetreten. An dem Methyläther wurde ebullioskopisch die Molekulargröße nachgeprüft. Die nachstehende Bestimmung zeigt, daß das Reduktionsprodukt aus einem Molekül des Ausgangsmaterials entstanden ist.

0,5042 g Sbst.: k für Volum Chloroform = 2700;

Gef. M	364	340	344	359,
v	9,2	11,3	12,9	14,4,
Δ	0,407°	0,354°	0,307°	0,263°;

Ber. M 309,31. Mittel Gef. 352.

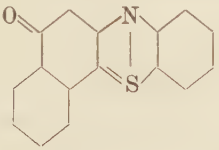
Einwirkung von siedendem Nitrobenzol auf $C_{16}H_9ONS_2$.

Das Reduktionsprodukt $C_{16}H_9ONS_2$ löst sich in siedendem Nitrobenzol, die filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten dunkelrotbraune

Nädelchen aus, die über 300° schmelzen und beim Kochen mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge kein lösliches Natriumsalz mehr bilden. Die Analysenwerte kommen einer Verbindung von der empirischen Formel $C_{32}H_{16}O_2N_2S_3$ am nächsten.

0,020420 g Sbst.: 0,051170 g CO_2, 0,005400 g H_2O,
0,004040 g Sbst.: 0,010180 g CO_2, 0,001260 g H_2O,
0,1065 g Sbst.: 0,1308 g $BaSO_4$,
0,1420 g Sbst.: 0,1718 g $BaSO_4$,
0,0696 g Sbst.: 0,0846 g $BaSO_4$,
0,1404 g Sbst.: 6,25 ccm N (13°, 745 mm über Wasser),
0,1462 g Sbst.: 6,40 ccm N (15°, 744 mm über Wasser).
Ber. C 69,03, H 2,9 , N 5,04, S 17,28.
Gef. C 68,36, H 2,96, N 5,11, S 16,86,
C 68,74, H 3,49, N 4,98, S 16,62,
S 16,69.

b) Zinnchlorür als Reduktionsmittel.



Um bei der Reduktion den Eintritt von Schwefel, wie er bei Verwendung von Schwefelnatrium als Reduktionsmittel erfolgt, auszuschließen, reduzierte man das 2-Nitrophenyl-1-oxynaphthyl-4-sulfid auch mit Zinnchlorür.

Eine Lösung von 3 g 2-Nitrophenyl-1-oxynaphthyl-4-sulfid in möglichst wenig siedendem Eisessig gießt man in so viel Zinnchlorür-Eisessig-Lösung, daß auch nach Aufkochen überschüssiges Zinnchlorür nachzuweisen ist. Die beim Erkalten ausgeschiedene schwarzbraune, kristalline Masse zersetzt man nach dem Absaugen durch Aufkochen mit doppelt normaler Natronlauge. Der hierbei verbleibende Rückstand kristallisiert aus Alkohol in dunkelbraunen, bronzeglänzenden Prismen vom F.P. 170—171°. In konzentrierter Schwefelsäure ist er mit violetter Farbe löslich. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol. Die Analysen ergaben die empirische Formel $C_{16}H_9ONS$.

0,003959 g Sbst.: 0,010690 g CO_2, 0,001370 g H_2O,
0,1382 g Sbst.: 0,1222 g $BaSO_4$,
0,1072 g Sbst.: 0,0940 g $BaSO_4$,
0,00467 g Sbst.: 0,00219 ccm N (21°, 758 mm),
0,00412 g Sbst.: 0,00195 ccm N (20°, 756 mm).

Ber. C 72,97, H 3,45, N 5,32, S 12,18.
Gef. C 73,66, H 3,87, N 5,29, S 12,14,
N 5,35, S 12,05.

Es liegt hier also die Stammsubstanz des bei der Reduktion mit Schwefelnatrium erhaltenen geschwefelten Produktes vor. In natronalkalischer Suspension erhält man mit Hydrosulfit eine gelbe Küpe, aus der Baumwolle in orange bis rotbraunen Tönen ausgefärbt wird.

Kristallisiert man das Produkt aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um, so liegt der Schmelzpunkt bei 174°. Sieht man bei mikroskopischer Betrachtung das ohne Tierkohle aus Alkohol umkristallisierte Produkt in derben Prismen, die oft zu vierstrahligen Sternen zusammengelagert sind, so zeigen sich unter den gleichen Umständen nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle sehr feine, lange Nädelchen, von denen sehr viele sternförmige Aggregate bilden. Makroskopisch erscheint das Produkt als scharlachrote, kristallinische, metallglänzende Masse.

c) Hydrosulfit als Reduktionsmittel.

Während dieser Untersuchungen fand ich das erst kürzlich ausgegebene Patent D.R.P. 402 642 der Agfa über ein Verfahren zur Darstellung von Ketoderivaten der Thiazinreihe durch Oxydation von 4-Oxy-2′-amino-diarylsulfiden bzw. durch Reduktion von 4-Oxy-2′-nitro-diarylsulfiden mit alkalischen Reduktionsmitteln. Merkwürdigerweise ist der Patentanspruch I durch kein Beispiel belegt. Es bleibt also zum mindesten zweifelhaft, ob die Oxydation der 4-Oxy-2′-amino-diarylsulfide wirklich zu Ketoderivaten der Thiazinreihe führt. Der Patentanspruch II hat auch nur bedingt Geltung insofern, als die 4-Oxy-2′-nitro-diarylsulfide bei der Reduktion mit Schwefelnatrium in alkalischer Lösung hauptsächlich in die entsprechenden Aminoverbindungen übergeführt werden. Lediglich die Verhältnisse bei Verwendung von Hydrosulfit als Reduktionsmittel sind durch Beispiel belegt. Es bleibt also zum mindesten zweifelhaft, ob die Oxydation günstig gewählt, daß man nur schwerlich danach die beschriebenen Produkte erhält. Erst bei Anwendung von mehr Alkali und Unterbrechung der Reduktion im Stadium des Ketothiazinderivates erhielt ich in annehmbarer Menge das im Beispiel I beschriebene Produkt aus 2-Nitrophenyl-4-oxy-1-naphthylsulfid $C_{16}H_9ONS$. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol in scharlachroten, metallglänzenden, mikroskopisch feinen Nädelchen kristallisierenden Produktes lag bei 174°. Das Produkt ist auch in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem von mir durch Reduktion mit Zinnchlorür erhaltenen, nachdem es aus

Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert ist. Eine Mischprobe beider Substanzen schmolz ebenfalls bei 174°.

Reduktion des o-Nitrophenyl-sulfid-cyclohexanons.

7 g in der ausreichenden Menge Eisessig gelöstes o-Nitrophenyl-sulfid-cyclohexanon versetzte man so lange mit Zinnchlorür-Eisessig, bis ein Überschuß von Zinnchlorür auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht mehr verschwand. Die dunkle Lösung schied erst nach mehrtägigem Stehen Spuren eines bei ca. 140° schmelzenden rotbraunen Zinndoppelsalzes aus. Da die Reduktionsprodukte, die durch Umsetzung des o-Nitrophenyl-schwefelchlorids mit aromatisch-aliphatischen Ketonen erhalten werden, sich in Form ihrer Zinndoppelsalze leichter rein gewinnen lassen, wurde vorläufig von der mühsamen Reduktion des o-Nitrophenyl-sulfid-cyclohexanons abgesehen.

Reduktion des o-Nitrophenyl-sulfid-p-methyl-acetophenons.

Auch die hierbei erhaltene Base wurde, da sie nicht erstarrte und infolgedessen für die geplanten Untersuchungen weniger geeignet war, nicht näher untersucht.

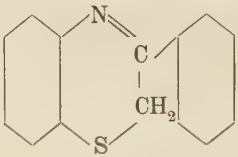
8 g in 20 ccm Eisessig gelöstes o-Nitrophenyl-sulfid-p-methyl-acetophenons versetzte man auf dem Wasserbade bis zum bleibenden Überschuß mit einer Auflösung von Zinnchlorür in Eisessig. Die orangefarbene Lösung wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gelassen. Nach Stehen über Nacht hatte sich das Zinndoppelsalz in rotbraunen Kristallen in einer Ausbeute von 8,5 g ausgeschieden. Das in Äther suspendierte Produkt wurde zur Gewinnung der freien Base mit überschüssiger, doppelt normaler Natronlauge, worin das Zinn als Stannat gelöst wird, geschüttelt. Der über geglühtem Natriumsulfat getrocknete Ätherauszug hinterließ beim Verdunsten des Äthers die Base als ein nicht erstarrendes, zähes, braunes Öl. Aus der ätherischen Lösung dieses Öles fällt eine ätherische Lösung von Pikrinsäure ein nach dem Umkristallisieren aus Benzol in hellgelben Blättchen erhaltenes Pikrat vom F.P. 117—118°. Nach Umkristallisieren aus Alkohol ist es braun gefärbt, besitzt aber den gleichen Schmelzpunkt.

Bei Versuchen, die erhaltene Base durch Vakuumdestillation zu reinigen, ging unter 16 mm Druck ein hellrotes Öl bei ca. 248° über, das ebenfalls nicht zum Erstarren zu bringen war. Das Destillat gab ein rotbraunes Zinndoppelsalz und ein bei 117—118° schmelzendes Pikrat. Die Base hatte sich also bei der Vakuumdestillation nicht zersetzt.

Da die aus dem o-Nitrophenyl-acetophenon-sulfid

erhaltene Base in festem Zustande gewonnen werden konnte, wurden die weiteren Untersuchungen lediglich mit ihr durchgeführt.

Benzo-3-phenyl-p-thiazin.



Die für die Reduktion[25]) verwandte Auflösung von Zinnchlorür und Eisessig bereitete man in der von Zincke[26]) angegebenen Weise durch Übergießen von einem Teil kristallisierten Zinnchlorürs mit zwei Teilen Eisessig und Einleiten von Chlorwasserstoff bis zur Sättigung.

10 g reines, in Eisessig suspendiertes o-Nitrophenyl-sulfid-acetophenon werden auf dem Wasserbade mit Zinnchlorür-Eisessig versetzt, bis sich durch Schwefelwasserstoff ein bleibender Überschuß von Zinnchlorür nachweisen läßt. Zur vollständigen Abscheidung des rotgefärbten Zinndoppelsalzes des Benzo-3-phenyl-p-thiazins läßt man über Nacht stehen. Die so erhaltenen 13,5 g Zinndoppelsalz werden zur Gewinnung des freien Benzo-3-phenyl-p-thia-

---

[25]) Auch mit Schwefelnatrium wurden verschiedene Versuche über die Reduktion des o-Nitrophenyl-sulfid-acetophenons durchgeführt. Alle Reduktionsversuche bei höherer Temperatur verliefen unbefriedigend. Erst kürzlich erhielt ich bei Durchführung der Reduktion in der Kälte ein wohlcharakterisiertes salzsaures Salz, das bei 215—218° bei schnellem Erhitzen unter Rotfärbung schmilzt und sich bei ca. 237° zersetzt. Die Aufhellung der Natur dieses Produktes bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Zu seiner Darstellung versetzt man 5,5 g in Alkohol suspendiertes o-Nitrophenyl-sulfid-acetophenon unter Eiskühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Schwefelnatrium und läßt zwei Tage stehen. Das Filtrat von geringen Mengen eines hierbei gebildeten gelben bei ca. 108° schmelzenden Produktes wird aufgekocht und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der ausgeschiedene Schwefel wird nochmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Die salzsauren Filtrate scheiden beim Erkalten ein salzsaures Salz aus, das nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle in Form gelber Kristalle erhalten wird, die den oben angegebenen Schmelz- und Zersetzungspunkt besitzen. Die entsprechende freie Base ist in Natronlauge unlöslich und konnte vorläufig nicht rein gewonnen werden.

0,1190 g Sbst.: 0,1670 g $BaSO_4$. Gef. S 19,12.
0,1794 g Sbst.: 0,2506 g $BaSO_4$. Gef. S 19,19.

Daß in dem fraglichen Produkte nicht etwa das salzsaure Salz des Benzo-3-phenyl-p-thiazins vorliegt, das orangegelb gefärbt ist, geht außer aus dem hohen Schwefelgehalt auch aus seiner Farblosigkeit hervor.

[26]) A. 416, 108 (1918), Fußnote.

zins in Äther suspendiert und das Ganze mit doppelt normaler Natronlauge kräftig durchgeschüttelt. Nach kurzem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat (ca. 1—2 Stunden) hinterläßt der Ätherauszug beim Abdampfen im Vakuum 7,5 g festes, hellgelbes Benzo-3-phenyl-p-thiazin vom F.P. 45—46°. Nach dem Umkristallisieren aus eisgekühltem Methylalkohol schmilzt die reine Base bei 47—48°. In orientierenden Vorversuchen fand Farr[27]) bei diesem Produkt einen F.P. von 48°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Bildet mit Säuren orangefarbene Lösungen. Unter 13 mm Druck geht bei schneller Destillation das Benzo-3-phenyl-p-thiazin bei 220—222° als ein beim Abkühlen erstarrendes rötliches Öl über, jedoch ist die Vakuumdestillation zur Reinigung wenig geeignet.

0,1202 g Sbst.: 0,3286 g CO_2, 0,0516 g H_2O,
0,1830 g Sbst.: 0,5002 g CO_2, 0,0868 g H_2O,
0,2132 g Sbst.: 0,2157 g $BaSO_4$,
0,2021 g Sbst.: 11,0 ccm N (18°, 745 mm über Wasser),
0,1990 g Sbst.: 11,0 ccm N (19°, 744 mm über Wasser).
$C_{14}H_{11}NS$.
Ber. C 74,62, H 4,92, N 6,22, S 14,23.
Gef. C 74,58, H 4,8 , N 6,12, S 13,90,
C 74,57, H 5,3 , N 6,16.

Beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Benzo-3-phenyl-p-thiazins mit einer solchen von Pikrinsäure fiel ein kristallines hellgelbes Pikrat aus, das roh bei 123° schmolz. Nach Stehen über Nacht war der F.P. 119—120°. Bei Reinigungsversuchen durch Umkristallisieren sowohl aus Alkohol als auch aus Benzol trat Zersetzung ein. Die Farbe der erhaltenen Kristallisation wurde stets unansehnlicher; aus Alkohol kamen neben bei 125° schmelzenden Anteilen solche vom F.P. 190°. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol lag der Schmelzpunkt bei 118°.

Die Einwirkung von Brom auf das Benzo-3-phenyl-p-thiazin führte zu schwer löslichen, schlecht zu reinigenden, nicht einheitlichen Produkten, weshalb von einer Wiedergabe dieser Versuche abgesehen wird.

Beim Kochen des Benzo-3-phenyl-p-thiazins mit Essigsäureanhydrid entstand das gleiche Umwandlungsprodukt wie bei Anwendung von Eisessig. (Siehe folgenden Versuch.)

Umwandlungsprodukt des in Eisessig gelösten Benzo-3-phenyl-p-thiazins.

In Eisessig ist das Benzo-3-phenyl-p-thiazin zunächst leicht löslich. Aber schon nach kurzer Zeit scheidet die klare Lösung

[27]) A. **416**, 110 (1918), Fußnote.

hellgelbe Kristalle aus, die sich beim Erwärmen und längeren Stehen weiter vermehren. Nach dem Abfiltrieren scheidet das Filtrat weitere Mengen aus. Die Ausscheidungen wurden mehrere Tage hintereinander isoliert. Die ersten vier Fraktionen schmolzen zwischen 215 und 225°. Bei den folgenden geringen, rötlich gefärbten Produkten stieg der Schmelzpunkt an. Da die höher schmelzenden Produkte immer nur in äußerst geringen Mengen anfielen, konnten sie nicht weiter untersucht werden. Die von 215 bis 255° schmelzenden vereinigten Fraktionen erhielt man durch Umkristallisieren aus Xylol in Form quadratischer gelber Blättchen vom F.P. 218—219°. Äußerst schwer löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol. Bildet mit Säuren orangefarbene Salze.

0,1342 g Sbst.: 0,3678 g CO_2, 0,0606 g H_2O,
0,1352 g Sbst.: 0,3740 g CO_2, 0,0632 g H_2O,
0,1458 g Sbst.: 0,4024 g CO_2, 0,0635 g H_2O,
0,1452 g Sbst.: 0,1493 g $BaSO_4$,
0,1314 g Sbst.: 0,1380 g $BaSO_4$,
0,1510 g Sbst.: 8,3 ccm N (13°, 744 mm über Wasser),
Gef. C 74,77, H 5,05, N 6,30, S 14,12,
C 75,47, H 5,23, S 14,42,
C 75,29, H 4,87.
Ber. $(C_{14}H_{11}NS)_2$ M.G. = 450. Gef. M.G. = 468,6.
0,0084 g Sbst.: 0,1434 g Kampfer, Depr. 5° (nach Rast).

Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Rastschen Methode bestätigte die durch den hohen Schmelzpunkt begründete Annahme des Vorliegens eines bimolekularen Produktes. Auf die Natur desselben lassen leider die vorliegenden Analysenwerte keinen sicheren Schluß zu. Bei der Schwierigkeit der Verbrennung stickstoff- und schwefelhaltiger Verbindungen bleibt es einstweilen dahingestellt, ob es sich im vorliegenden Fall um ein Polymerisations- oder Oxydationsprodukt handelt, zumal eine analytische Unterscheidung nur durch die Wasserstoffwerte möglich ist.

Für ein Polymerisationsprodukt $(C_{14}H_{11}NS)_2$ errechnen sich die Werte:

C 74,62, H 4,92, N 6,22, S 14,23,

für ein durch die Herausoxydation von zwei Wasserstoffatomen entstandenes bimolekulares Oxydationsprodukt $C_{28}H_{20}N_2S_2$ die Werte:

C 74,96, H 4,5, N 6,25, S 14,30.

Um den Luftsauerstoff bei der Umwandlung des Benzo-3-phenyl-p-thiazins auszuschließen, löste man 1,5 g des Thiazins unter Durchleiten trockenen Kohlendioxyds in Eisessig. Nach ein-

stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade hatte sich ca. 1,0 g des bei 219° schmelzenden Umwandlungsproduktes ausgeschieden. Der Luftsauerstoff ist also für die Umwandlung des Benzo-3-phenyl-p-thiazins nicht erforderlich, jedoch hat es den Anschein, als ob er dieselbe begünstigt. Für das gleichzeitige Entstehen eines Reduktionsproduktes, wie es eine Oxydation ohne Sauerstoffzutritt von außen her erfordert, konnten bis heute keine Anhaltspunkte gewonnen werden.

Durch die Einwirkung von Zinnchlorür-Eisessig auf das bei 219° schmelzende Produkt wird es wieder in das Ausgangsmaterial, das Benzo-3-phenyl-p-thiazin, zurückverwandelt.

Beim Erwärmen von 0,5 g des bei 219° schmelzenden hellgelben Produktes mit Zinnchlorür-Eisessig auf dem Wasserbade bildet sich ein ockergelbes Zinndoppelsalz, aus dem nach Stehen über Nacht, Absaugen, Suspendieren in Äther, Zersetzen mit doppelt normaler Natronlauge und nach Verdampfen des über geglühtem Natriumsulfat getrockneten Ätherauszuges ein dunkelgelbes, zähes Öl gewonnen wird. Daß in diesem Öl unreines Benzo-3-phenyl-p-thiazin vorliegt, geht daraus hervor, daß aus Lösungen in Eisessig beim Stehen das bei 219° schmelzende Produkt ausgeschieden wird. Mit Zinnchlorür entsteht das Zinndoppelsalz des Benzo-3-phenyl-p-thiazins.

Ein Versuch durch Behandlung des bei 219° schmelzenden Produktes mit chlorwasserstoffgesättigtem Eisessig ohne Zinnchlorür ließ das Produkt bis auf die Salzbildung unverändert. Ohne Zinnchlorür wird also das Benzo-3-phenyl-p-thiazin nicht zurückgebildet, d. h. es kann sich also nicht lediglich um eine einfache Depolymerisation unter dem Einfluß von chlorwasserstoffgesättigtem Eisessig handeln.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Pfingsten 1923 bis Herbst 1925 im Chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Priv.-Doz. Dr. Fr. Krollpfeiffer, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine gütige Unterstüzung und für seinen mir in reichem Maße stets gern erteilten Rat meinen ehrerbietigsten und herzlichsten Dank auszusprechen.

Ferner bin ich Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. von Auwers für das rege Interesse, das er mir stets entgegengebracht hat, zu großem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Emil Johann Karl Kurzschenkel, wurde am 15. Dezember 1895 als Sohn des Landeskulturobersekretärs Georg Kurzschenkel und seiner Ehefrau Else, geb. Schneider, in Hanau a. M., Kreis Hanau, geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin evangelischen Bekenntnisses. Von Ostern 1902 bis Ostern 1906 besuchte ich die evangelische Volksschule zu Olpe i. Wf. und trat alsdann in die Sexta der Rektoratschule zu Olpe ein. Von Ostern 1909 bis zum August 1914 besuchte ich das Gymnasium „Theodorianum" zu Paderborn i. Wf., wohin mein Vater versetzt worden war. Am 6. August 1914 verließ ich das Gymnasium mit der Unterprimareife und trat als Kriegsfreiwilliger beim Infanterieregiment Nr. 158 zu Paderborn ein. Vom Militärdienst entlassen wurde ich nach dreimaliger auf dem westlichen Kriegsschauplatze erhaltener Verwundung am 28. November 1918 als Leutnant der Reserve a. D., nachdem ich im Jahre 1918 eine Kompagnie des Inf.-Regts. 398 geführt hatte. An Kriegsauszeichnungen besitze ich das Eiserne Kreuz II. und I. Klasse. Nach Teilnahme an einem Kriegsteilnehmer-Vorbereitungskursus für das Abiturienten-Examen bestand ich Ende Februar 1919 die Reifeprüfung am Gymnasium zu Paderborn. Ich ließ mich dann noch für das I. Zwischensemester 1919 in Münster i. Wf. in der Philosophischen Fakultät immatrikulieren, begann mit dem Studium der Mathematik im Sommer-Semester 1919 in Marburg a. d. Lahn und wandte mich dann im folgenden Semester dem Chemiestudium zu. Das anorganische Verbandsexamen bestand ich am 25. November 1921, das organische am 31. Mai 1923, das Rigorosum am 21. Oktober 1926. Bis zum Juni 1927 hielt ich mich dann bei meinen Eltern in Hanau a. M. auf. Seit dem 11. Juni 1927 habe ich eine Vertretungsstelle am Gymnasium zu Höchst a. M. inne.

Meine akademischen Lehrer waren in Münster: von Lilienthal; in Marburg: von Auwers, Hensel, Krollpfeiffer, Neumann, Nordhausen, Reissert, Richarz †, Schäfer, Schulze, Strecker, Stuchtey, Take †, Thiel, Troeltsch, Weigel, Ziegler. Ihnen allen bin ich zu aufrichtigem Danke verpflichtet.